

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—83972

⑮ Int. Cl.³
C 04 B 21/04

識別記号

庁内整理番号
6977—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)5月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ セラミックス多孔質体の製造方法

⑰ 発明者 安藤 汀

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
日本特殊陶業株式会社内

⑱ 特 願 昭57—193047

⑲ 出 願 昭57(1982)11月2日

⑳ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社

㉑ 発 明 者 加藤隆史

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
日本特殊陶業株式会社内

㉒ 代 理 人 弁理士 足立勉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

セラミックス多孔質体の製造方法

2 特許請求の範囲

1 水と相溶性の有機溶媒に溶解されたバインダ及び該有機溶媒に不溶な水溶性粒状物質をセラミックス原料粉末と混練し、成形し、次いで水中にて上記有機溶媒及び水溶性粒状物質を抽出処理し、焼成することを特徴とするセラミックス多孔質体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はセラミックス多孔質体の製造方法に関し、更に詳しくはフィルタ等に使用されるセラミックス多孔質体の溶媒抽出による製造方法の改良に関するものである。

一般的に自動車用排ガスフィルタなどに使用されるセラミックス多孔質体の製造方法は、その中に灼熱減量の大きい炭酸塩などを多量に配合し、焼成中の熱分解により気泡を発生させ、その気泡により多孔質に形成したり、その他、樹脂粉体を

多量に配合して同様に熱分解によりセラミックス中からガスとして除去し、その樹脂がガスとなって抜けた跡により多孔質に形成していた。

ところが、これらの方法によると、気体発生が熱分解によっているため、悪臭を発生し、空気を汚染し、作業上不安全不衛生であり、公害防止に特別な配慮を必要とした。更にこれら分解物は全て使い捨てになるわけであるから、省資源の上からも好ましくなく、コスト高を招いた。又、この熱分解用樹脂の粉砕はその可溶性、粘着性から困難である。まして粒径のそろった樹脂粉体は収率よく得ることはできない。その発泡工程においてもセラミックスの材質あるいは大きさの違いにより、加熱の偏りや加熱速度に違いを生じ均一な気泡の生成が困難となる。これらのことから品質管理上の問題を生じ歩留低下の原因になっていた。

このため熱分解によらず、焼成前のセラミックス中の樹脂を有機溶媒により抽出することにより、樹脂を溶出し、セラミックス中に樹脂が抜け出した気孔を形成する方法、例えば特開昭57—42

特開昭59- 83972(2)

563頁がある。しかしこの方法では、加熱による分解発泡法よりも多量に用いる樹脂が完全に抜け出さず、結局残留する樹脂を熱分解しなければならず、前記と同様な問題が生じた。更に有機溶媒を抽出処理時に多量に取り扱うため、作業上安全衛生性が一落千丈化した。

そこで本発明者等は鋭意研究の結果、有機溶媒不溶性かつ水溶性の物質を用い、水による抽出を行うことにより、上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨とするところは、水と相溶性の有機溶媒に溶解されたバインダ及び該有機溶媒に不溶な水溶性粒状物質をセラミック原料粉末と混練し、成形し、次いで水中にて上記有機溶媒及び水溶性粒状物質を抽出処理し、焼成することとを特徴とするセラミック多孔質体の製造方法にある。

ここで使用される、水と相溶性の有機溶媒とは例えばジメチルホルムアミド、エチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、アセト

ン、メチルエチルケトン、ジメチルスルフォキシド等が挙げられる。バインダとしては有機溶媒に可溶の各種ポリマーであり、例えばポリウレタン、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、塩化ビニル、ニトロセルロース、ポリアクリル、エチルセルロース等が挙げられる。このバインダは上記有機溶媒に溶解して用いられるが、その濃度は20～35重量%が好ましく、20重量%未満であると希薄過ぎるので、バインダとしての性能を発揮させるためには溶液を多量に配合しなければならない。しかも、このようにすると生のセラミックスの粘度が低下して流動性を持ち始め成形性が低下するので、成形不可能となる。又、35重量%を超えると、溶液自体粘度が高くなり過ぎ、生のセラミックスが固くなり押出等の機械による成形が困難となる。尚、バインダを溶液として配合する場合、バインダを最初から全溶媒に溶解させず、一部の溶媒に溶解させた溶液を他のセラミック原料に配合した後、残りの溶媒を生セラミックスの調整剤として加える方法を用いても良く、

最終的にバインダの濃度20～35重量%のものを加えたことになればよい。次にこの濃度のバインダ溶液の配合量は、セラミック原料粉末100重量部に対して25～50重量部が好ましく、25重量部未満であるとバインダの量が少なくなり過ぎて生のセラミックスの成形性が低下し、成形時あるいはその後の水中での抽出処理時に生のセラミック成形体がくずれてしまう。又、50重量部を超えるとバインダの量が多くなり過ぎて、セラミック焼成時、その気孔径、気孔率に影響を与えると共に、燃焼ガスが大量に発生し、安全衛生、公害上の問題となり、本発明方法の目的に反してしまふ。

上記水と相溶性の有機溶媒に不溶な物質とは例えば塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩素酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、クエン酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸水系アンモニウム、

ナトリウム、リン酸水系カリウム、グリコーゲン、3-アミノサリチル酸、7-アミノ酪酸、L-オキシグルタミン酸等が挙げられ、これらは所望の気孔径、気孔率に適合させて、所定量がその設定された粒径に粉砕されて用いられる。上記物質はこのように焼成後のセラミックの気孔径と気孔率が所望の状態になる如く配合されるのであるが、その粒径があまりに大き過ぎると気孔径が大きくなって、気孔内表面積が小さくなり、フィルタ、酵素やイオン交換樹脂等の担体、吸光材等には好ましくなく、又、逆にその粒径があまりに小さ過ぎると、空気中又は溶媒中の湿気や水分を吸収しやすく、抽出処理前に抜け出したり、固まったりするので、一般的には25～300 μ の粒子が使用される。又、その量は多過ぎると焼成されたセラミックの強度が低下し、逆に少な過ぎると多孔質体としての効果がなくなるので、一般に、他の不揮発性原料100重量部に対して3～50重量部添加する。

実施でき、例えばボールミル、振動ミル、ロッドミル、ロールクラッシャ、マイクロバルベライザ等の粉砕方法を使用し、必要に応じて、篩にかけて粒子径をそろえて用いる。セラミックスの原料は通常セラミックス焼成体を形成するために使用されるものは全て適用可能であり、例えば、滑石、粘土、アルミナ、珪石、マグネシア、長石、石灰石、ジルコニア、ベタライト、ドロマイト等が挙げられ、これらは必要に応じて適当な細度の乾燥した粉体で用いられる。

上記原料を用いて、本発明の製造方法は次のようになされる。

バインダ溶液、水溶性粒状物質及びセラミックス原料の混練及び成形は一般にセラミックス原料を混練又は成形する機器類が使用可能である。この混練の際、水は含まれていないので、水溶性粒状物質はそのままの形で、混練成形された生のセラミックス中に存在する。

上記成形体を水中にて抽出処理する方法は、単に成形体を水で満たされた容器に浸漬してもよい

が、抽出効率を上げるため、流水中に浸漬してもよい。更に水の温度を上げて抽出するのも効果的である。この抽出処理により、水との相溶性のため有機溶媒が水中へ移行し、そのあとへ水が侵入する。この侵入水が水溶性粒状物質に達するとその粒状物質が溶出し、そこが空孔となる。このことにより生のセラミックスの多孔質体が得られる。この水による抽出時、セラミックス成形体が分解しないのは、水溶性粒状物質が水に抽出されるのと同時にセラミックス成形体中のバインダを溶解していた有機溶媒も水に抽出され、バインダが溶媒を失って固化し、セラミックスの形状を保持するからである。この場合バインダがセラミックス中に残り、焼成時分解するが、バインダ程度の量では既に生成している気孔徑に影響を与えたり、悪臭、汚染の原因とはならない。

上記の如く、水により抽出され、多孔質体となった生のセラミックス成形体は、乾燥された後、通常の焼成条件で焼成されて、所望の気孔徑を有するセラミックス多孔質体となる。

以上、詳述した如く、本発明の製造方法によれば水と相溶性の有機溶媒に溶解されたバインダ及び該有機溶媒に不溶な水溶性粒状物質をセラミックス原料粉末と混練し、成形し、次いで水中にて上記有機溶媒及び水溶性粒状物質を抽出処理し、焼成することにより、水溶性粒状物質の量によって気孔量をコントロールし、更に、物質の粒度によって気孔徑をコントロールすることが極めて容易となり、品質の向上に貢献する。更に、多量の樹脂類の熱分解がなされないため、悪臭、大気汚染の問題が生じることがない。その上、水中に溶出した水溶性粒状物質は別途再結晶化等させて回収できるため、省資源及びコストダウンにつながる。このようにして製造されたセラミックス多孔質体は、自動車用排ガスフィルタ、各種工業用フィルタ、性温耐熱構造材、吸音材、吸光材、ヒートパイプのウィック、酵素の担体あるいはイオン交換樹脂の担体等に用いて有益である。

次に本発明をその実施例に基づき具体的に説明する。

実施例-1

①セラミックス原料

滑石	200重量部
粘土	222 "
アルミナ	78 "

②バインダ溶液

ポリウレタン樹脂	30重量%
ジメチルホルムアミド	70 "

①の原料素地500gに対して水溶性粒状物質として塩化アンモニウム(試薬1級)又はリッカロースを所定量配合し、乾式混合した後、②を素地全体に対して35重量%加え、土練機で15分土練した後、成形機にてハニカム状に押し出した。これを流水槽中に約6時間保持した後乾燥させ、多孔質ハニカム成形体を得た。これを電気炉にて、酸化雰囲気中1400℃で6時間焼成し、コーディエライト質の多孔質ハニカム状セラミックスを得た。

実施例-2

①セラミックス原料

特開昭59- 83972(4)

実施例 1と同じ

(2) バインダ溶液

ポリビニルブチノール 25重量%

(粘水化学社製EスレックBMS)

エチルアルコール 75 "

水溶性粒状物質として炭酸アンモニウム(試薬1級)、グリコーゲン又はア-アミノ酸を用いた以外は、実施例 1と同様にして多孔質ハニカム状セラミックスを得た。

実施例-3

(1) セラミックス原料

実施例-1と同じ

(2) バインダ溶液

メタクリル酸エスノル樹脂 35重量%

アセトン 65 "

水溶性粒状物質としてクエン酸アンモニウムを用いた以外は、実施例-1と同様にして多孔質ハニカム状セラミックスを得た。

上記実施例-1において水溶性粒状物質を何も配合しないものを比較例として、同様な方法でハ

ニカム状セラミックスを得た。

各実施例、比較例で得られた多孔質ハニカム状セラミックスの吸水率及び平均気孔径の測定データを第1表に示す。ただし平均気孔径は水銀圧入法で行ない、吸水率の測定は次のように行った。

吸水率測定方法

完全に乾燥した際の重量と水中で飽水させた際の重量とから次の式により算出した。

$$\text{吸水率} = \frac{\text{飽水重量} - \text{乾燥重量}}{\text{乾燥重量}}$$

第1表

試料 No	水溶性粒状物質	平均 粒径 μ	配合 割合 %	吸水率 %	平均 気孔径 μ	溶媒	
1	炭酸アンモニウム	35	25	35	18	DMF	実施例-1
2	"	35	50	40	19		"
3	"	80	50	40	31		"
4	"	35	100	47	20		"
5	"	80	100	48	34		"
6	"	35	150	52	22		"
7	リッカロース	35	50	40	19		"
8	"	35	100	48	21		"
9	炭酸アンモニウム	40	30	41	20	エチルアルコール	実施例-2
10	"	40	60	46	21		"
11	"	80	60	47	39		"
12	"	40	120	52	21		"
13	"	80	120	54	39		"
14	グリコーゲン	35	100	48	20		"
15	"	35	200	58	24		"
16	ア-アミノ酸	40	100	48	21		"
17	クエン酸アンモニウム	60	50	41	26	アセトン	実施例-3
18	"	60	100	49	29		"
19	"	"	"	31	16	DMF	比較例

第1表における水溶性粒状物質の粒径(μ)を横軸で対数目盛、セラミックスの平均気孔径(μ)を縦軸で普通目盛とすると第1図の如くの直線のグラフとなる。又、水溶性粒状物質の配合割合(重量%)を横軸で対数目盛、気孔径に該当する吸水率(%)を縦軸で普通目盛とすると第2図の如くの直線のグラフとなる。

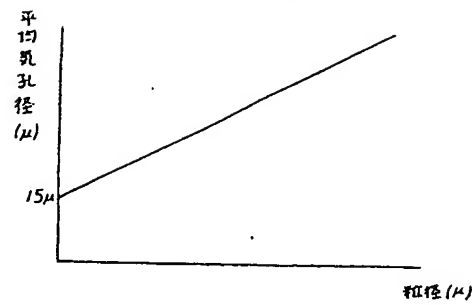
この結果から、次のことがわかった。セラミックスの焼成時ほとんど燃焼ガスが発生せず安全衛生上問題を生じなかった。又、抽出に使用した水から水溶性粒状物質を再結晶することにより、配合割合の65~70%が回収できた。発泡状態も所望通りで、均一性も良好であった。

4 図面の簡単な説明

第1図は水溶性粒状物質の粒径と焼成されたセラミックスの平均気孔径とをプロットしたグラフ、第2図は水溶性粒状物質の配合割合と焼成されたセラミックスの吸水率とをプロットしたグラフを表わす。

特開昭59- 83972 (5)

第1 図



第2 図

